

Radiogene Isotopensysteme in Eisen-/Mangankrusten: Tracer für Zirkulation und Verwitterungseintrag in den Ozean

Martin Frank (Zürich)

Zusammenfassung

Die radiogene Isotopenzusammensetzung bestimmter gelöster Metalle im Meerwasser (Neodym, Blei, Hafnium) kann als Tracer in der Ozeanographie und Paläo-Ozeanographie genutzt werden. Diese Metalle haben Verweilzeiten im Ozean, die vergleichbar sind mit der Zeit, die das Wasser der Weltozeane braucht, um einmal komplett ausgetauscht zu werden (ca. 1500 Jahre). Die typischen Isotopensignaturen bestimmter Wassermassen bleiben daher über lange Distanzen erhalten (Tausende von Kilometern). Änderungen der isotopischen Zusammensetzung dieser Metalle im Meerwasser geschehen auf Zeitskalen von wenigen 10er Jahren bis hin zu Millionen von Jahren als Funktion von Veränderungen der Zirkulation und der Mischung von Wassermassen, der Eintragsquellen von erodiertem kontinentalem Material, von Verwitterungsprozessen oder geographischen Veränderungen wie der Öffnung oder Schliessung von Verbindungen zwischen Meeresbecken oder Gebirgsbildungen. Die Effekte dieser Prozesse überlagern sich und müssen voneinander getrennt werden, um aus den Zeitserien der radiogenen Isotopensignale verlässliche Angaben über Paläozirkulation oder Verwitterungseintrag in der Vergangenheit abzuleiten. Tiefsee-Eisen-/Mangankrusten, die chemische Meerwasser-Präzipitate darstellen und die bei ihrem sehr langsamen Wachstum (wenige mm pro Million Jahre) die radiogenen Isotopensignaturen des Tiefenwassers einbauen, stellen ideale Archive dar, um die Evolution der radiogenen Isotopensignaturen im Ozean der letzten 60 Millionen Jahre zu rekonstruieren.

Radiogenic isotope systems in ferromanganese crusts: Tracers for circulation and weathering inputs in the ocean

The radiogenic isotope compositions of certain dissolved trace metals in seawater (neodymium, lead, hafnium) can be used as tracers in oceanographic and paleoceanographic research. These metals have oceanic residence times on the order of or shorter than the time required to renew all the water of the global ocean once (approx. 1500 years). Thus the isotopic signatures of distinct water masses remain preserved over long distances (thousands of kilometers). The isotope composition of these metals in sea water changes on time scales of few 10s of years to millions of years as a function of changes in circulation and water mass mixing, source provenance of the eroded continental material, style and intensity of weathering, or geographic changes such as the opening and closing of oceanic seaways or orogenies. The effects of these processes are superimposed on each other and have to be isolated in order to derive reliable conclusions on paleocirculation or weathering inputs in the past from time series of radiogenic isotope signals. Deep-sea ferromanganese crusts are chemical seawater precipitates, which have incorporated the radiogenic isotope composition of deep water during their very slow growth (few mm per million years). They represent ideal archives to reconstruct the evolution of radiogenic isotopes in the ocean over the past up to 60 million years.

Keywords: Radiogene Isotope – Isotopengeochemie – Ozeanzirkulation – Paläozeanographie – Verwitterung – Wassermassen

1 EINLEITUNG

Die globale Zirkulation der Ozeane wird heute dadurch angetrieben, dass warme und salzreiche Oberflächenwassermassen im Nordatlantik abkühlen und dann aufgrund ihrer erhöhten Dichte absinken. Vereinfacht dargestellt fließt dieses nährstoffarme und sauerstoffreiche Wasser (Nordatlantisches Tiefenwasser, NADW) in einer Tiefe von ca. 1500–3500 m nach Süden und vereinigt sich im Südatlantik mit dem ostwärts fließenden Antarktischen Zirkumpolarstrom (ACC). Sein transportiertes Wasservolumen macht den ACC zur größten Meeresströmung der Erde und sorgt durch die Lieferung von Tiefenwasser in die drei Hauptozeanbecken Atlantik, Indik und Pazifik für deren Wasseraustausch und Sauerstoffversorgung (Abb. 1). Gegenströmungen in geringeren Tiefen und an der Oberfläche schliessen den Kreislauf der so genannten globalen thermohalinen Zirkulation (= durch Temperatur- und Salinitätsunterschiede angetrieben). Dieses Zirkulationssystem ist durch den angekoppelten Wärmeaustausch massgeblich mitverantwortlich für die heutige Verteilung der Klimazonen auf der Erde, wobei die Tiefenwasserpumpe im Nordatlantik unter bestimmten Umständen sehr empfindlich auf natürliche oder sogar durch den Menschen verursachte Störungen reagieren kann. Beweise hierfür finden sich in den Sedi-

mentablagerungen des Nordatlantiks, die während der letzten Kaltzeit (10 000–70 000 Jahre vor heute) in unregelmässigen Abständen von mehreren 1000 Jahren Schichten von grobkörnigem Material aufweisen (die so genannten Heinrich-Schichten). Diese Schichten entstanden durch katastrophale Abschmelzereignisse der kontinentalen Eisschilde auf Nordamerika und Kanada. Dadurch transportierten Armadas von Eisbergen grobkörnige Sedimente in den Nordatlantik und lagerten sie beim Abschmelzen ab. Das süsse Schmelzwasser, das dadurch an der Oberfläche des Nordatlantiks freigesetzt und zugemischt wurde, verhinderte die Tiefenwasserneubildung aufgrund seiner zu geringen Dichte und verlangsamte den Wassermassenaustausch im Atlantik dadurch drastisch (GANOPOLSKI und RAHMSTORF, 2001). Solche Abschmelzereignisse sind auch in der nahen Zukunft durch die globale Erwärmung aufgrund des menschgemachten Treibhauseffekts möglich. Die Auswirkungen auf das Klima Mitteleuropas wären einschneidend, da sich durch die fehlende Tiefenwasserpumpe auch der warme Golfstrom abschwächen oder sogar ausfallen würde. Das hätte zur Folge, dass sich Mitteleuropa vor allem während der Winter stärker abkühlen würde und wahrscheinlich klimatische Verhältnisse ähnlich denen im heutigen Nordamerika vorherrschen würden. Für das Verständnis der heutigen Zusammenhänge zwischen Ozeanzirkulation und

Klima und für zukünftige fundiertere Vorhersagen im komplexen System Ozean-Atmosphäre-Klima ist es daher unabdingbar, Variationen auch in der weiter zurückliegenden Vergangenheit zu rekonstruieren und zu verstehen.

Die Parameter, die die Wassermassen und deren Mischung im heutigen Ozean definieren, Salzgehalt und Temperatur, sind in den Ablagerungen der Meere generell nicht direkt überliefert. Man muss sich daher mit so genannten geochemischen Proxyindikatoren (Proxies) behelfen, die im heutigen Ozean die Wassermassencharakteristika verlässlich widerspiegeln und die in den Ablagerungen der Vergangenheit erhalten geblieben sind. Die meistangewandten Proxies zur Rekonstruktion der Ozeanzirkulation sind Kohlenstoffisotopenverhältnisse oder Cd/Ca-Verhältnisse, die

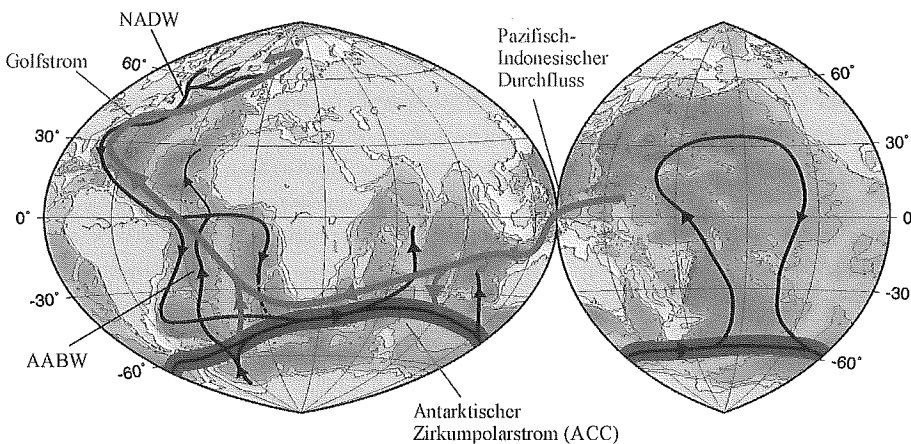


Abb. 1. Vereinfachte Darstellung der heutigen globalen thermohalinen Zirkulation nach dem Zwei-Schichten-Förderband-Modell von SCHMITZ (1995). Tiefen- und Bodenwasserströme wie Nordatlantisches Tiefenwasser (NADW) oder Antarktisches Tiefenwasser (AABW) sind als schwarze Linien wiedergegeben. Oberflächenströmungen sind als graue Linien dargestellt, wie zum Beispiel der Pazifisch-Indonesische Durchfluss oder der Golfstrom. Die breite graue Linie im Süden stellt den Antarktischen Zirkumpolarstrom (ACC) dar, der in praktisch allen Wassertiefen nach Osten fließt.

Fig. 1. Simplified picture of the present day global thermohaline circulation following the two-layer conveyor belt model of SCHMITZ [1995]. Deep and bottom current flows are given as black lines such as North Atlantic Deep Water (NADW) or Antarctic Bottom Water (AABW) and surface flows are given as grey lines such as the Pacific-Indonesian throughflow or the Gulf Stream. The thick grey line in the south marks the Antarctic Circumpolar Current (ACC) which flows eastward at essentially all depth levels.

in die Schalen benthischer Foraminiferen (am Meeresboden lebende kalkschalige Mikroorganismen) eingebaut wurden. Diese Proxies variieren allerdings nicht immer nur als Funktion der Zirkulation, sondern auch aufgrund anderer chemischer Effekte.

Hier können radiogene Isotopensysteme (Neodym – Nd, Hafnium – Hf, Blei – Pb), die normalerweise in der Gesteinsgeochemie eingesetzt werden, um beispielsweise Mischungsprozesse von Magmen zu untersuchen, neue Erkenntnisse beisteuern (FRANK, 2002). Bestimmte Isotope dieser Metalle sind Zerfallsprodukte radioaktiver Mutterisotope (Tabelle 1). Die Konzentrationen der Mutter- und Tochterelemente unterscheiden sich aufgrund von magmatischen Fraktionierungsprozessen, die bei der Bildung von Erdmantel und Erdkruste ablaufen. Das bedeutet, dass auch die Isotopenverhältnisse zwischen den radiogenen Tochterisotopen und unveränderten (primordialen) Isotopen desselben Elements charakteristische Werte als Funktion des Verhältnisses Mutter-Tochter-Element und des Alters der Minerale und Gesteine annehmen (Tabelle 1). Zum Beispiel wird das Isotop ^{143}Nd ,

zusätzlich zu einem seit Beginn des Sonnensystems vorhandenen Anteil, durch radioaktiven Zerfall (α -Zerfall) des Samarium-Isotops ^{147}Sm produziert. Aufgrund von Fraktionierungsprozessen bei der Entstehung der kontinentalen Kruste aus dem Erdmantel wird das Samarium im Erdmantel angereichert, während das Neodym bevorzugt in die Erdkruste geht. Dadurch haben Gesteine, die aus dem Erdmantel entstehen (z. B. Basalte), ein hohes Sm/Nd-Verhältnis und dadurch bedingt auch ein hohes $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Verhältnis, während krustale Gesteine, insbesondere solche mit hohem Alter, ein niedriges Sm/Nd- und niedriges $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Verhältnis haben. Da sich die Neodym (und Hafnium)-Isotopenverhältnisse des Ozeans nur auf der vierten oder sogar fünften Stelle nach dem Komma voneinander unterscheiden, werden die Verhältnisse im Fall von Nd (und Hf) in der ϵ -Notation angegeben, um handlichere Zahlen zu erhalten:

$$\epsilon_{\text{Nd}} = \frac{\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}_{\text{Probe}} - \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}_{\text{CHUR}}}{\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}_{\text{CHUR}}} \times 10000$$

Tab. 1. Radiogene Isotopensysteme + $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ als Tracer im Ozean. Die fettgedruckten primordialen Isotope sind diejenigen, die normalerweise zur Angabe der radiogenen Isotopenverhältnisse verwendet werden. ^{10}Be wird nicht durch den Zerfall eines Mutterisotops gebildet, sondern durch den Einfluss der kosmischen Höhenstrahlung, und es ist selbst radioaktiv. Das Verhältnis $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ im Ozean kann für die letzten 10 Millionen Jahre auf ähnliche Weise als Tracer im Ozean benutzt werden wie die radiogenen Isotopenverhältnisse.

Tab. 1. Radiogenic isotope systems + $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ as tracers in the ocean. The primordial isotopes printed in bold are those normally used for the radiogenic isotope ratios. ^{10}Be is not produced by decay of a parent isotope but through the influence of cosmic radiation and it is radioactive itself. The $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ratio can be used as a tracer in the ocean similar to the radiogenic isotope ratios for the past 10 million years.

Element	Radiogenes Isotop	Mutter-Isotop	Halbwertszeit	Primordiale Isotope	Durchschnittliche Tiefenwasser-Konzentration	Durchschnittliche Verweilzeit im Tiefenwasser	Eintragsquellen
Nd	^{143}Nd	^{147}Sm	106 Ga	^{142}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd , ^{150}Nd	4 pg g ⁻¹	600–2000 Jahre	– Verwitterung kontinentaler Krustengesteine
Pb	^{206}Pb ^{207}Pb ^{208}Pb	^{238}U ^{235}U ^{232}Th	4.47 Ga 704 Ma 14 Ga	^{204}Pb	1 pg g ⁻¹	~ 50 Jahre im Atlantik und ~ 200–400 Jahre im Pazifik	– Verwitterung kontinentaler Krustengesteine – untergeordnet: hydrothermale Einträge
Hf	^{176}Hf	^{176}Lu	37.3 Ga	^{174}Hf , ^{177}Hf , ^{178}Hf , ^{179}Hf , ^{180}Hf	0.2 pg g ⁻¹	~ 2000 Jahre	– Verwitterung kontinentaler Krustengesteine – hydrothermale Einträge?
Be	^{10}Be	(kosmogen)	1.5 Ma	^9Be (stabil)	^9Be : 0.25 pg g ⁻¹ ^{10}Be : 1500–2000 Atome g ⁻¹	200–1000 Jahre	– ^{10}Be : Atmosphärischer Fallout – ^9Be : Verwitterung kontinentaler Krustengesteine

wobei CHUR (chondrite uniform reservoir) für das $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ einen heutigen Wert von 0.512638 (CHUR für $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$: 0.282769) hat.

Die charakteristischen Isotopenverhältnisse der jeweiligen Gesteine werden durch Verwitterungsprozesse in die Ozeanbecken transportiert, entweder in gelöster Form oder als Gesteinspartikel, die sich im Meerwasser dann teilweise auflösen. Das geschieht primär durch Flusseintrag, windtransportierten Staub oder untermeerischen Vulkanismus (Hydrothermalismus), möglicherweise aber auch durch Anlösung von bereits abgelagerten Sedimenten. Die Wichtigkeit der einzelnen Quellen ist von Element zu Element unterschiedlich. Als Folge der Verwitterungseinträge hat das Tiefenwasser, das im Nordatlantik absinkt (NADW), eine charakteristische gelöste radiogene Isotopensignatur ($\epsilon_{\text{Nd}} = -13.5$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 19.25$). Im Gegensatz dazu hat pazifisches Tiefenwasser generell höhere Nd und niedrigere Pb-Isotopenverhältnisse ($\epsilon_{\text{Nd}} = -3$ bis -5 ; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 18.7$). Der Zirkumantarktische Ozean wird etwa aus gleichen Teilen atlantischen und pazifischen Wassers gemischt und hat dementsprechend eine intermediäre Isotopenzusammensetzung ($\epsilon_{\text{Nd}} = -7$ bis -9 ; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 18.8-19.0$). Der tiefe Indische Ozean hat eine vergleichbare intermediäre Isotopensignatur. Innerhalb dieser Becken unterscheiden sich die Nd-Isotopenverhältnisse der Wassermassen in unterschiedlichen Wassertiefen je nach Herkunft. Beispielsweise fließen im Atlantik Tiefenwässer (Antarktisches Bodenwasser – AABW) und Wässer aus geringeren Wassertiefen (z. B. Antarktisches Zwischenwasser – AAIW) aus dem Zirkumantarktischen Ozean nach Norden und können bis über den Äquator hinaus anhand ihrer Nd-Isotopensignatur identifiziert werden.

Eine Grundvoraussetzung für die Nutzung radiogener Isotopenvariationen eines Elements in der (Paläo-)Ozeanographie ist, dass das jeweilige gelöste Element nicht zu lange im Ozean verweilt, da sonst etwaige isotopische Unterschiede zwischen den Wassermassen homogenisiert würden. Die durchschnittliche Erneuerungszeit des Ozeans beträgt etwa 1500 Jahre und entspricht der Zeit, die ein Wasserpaket im Durchschnitt braucht, um von seinem Ausgangspunkt im Nordatlantik in den Nordpazifik zu gelangen. Die Verweilzeiten von Nd und Hf liegen in dieser Größenordnung, so dass isotopische Charakteristika über lange Strecken transportiert werden können. Die Verweildauer von Pb ist wesentlich kürzer und beträgt nur etwa 100 Jahre, was zur Folge hat, dass die Pb-Isotopie stark von lokalen Verwitterungsprozessen beeinflusst wird und nur bedingt zur Untersuchung von

Wassermassenmischungen über grosse Entfernungen eingesetzt werden kann.

Prinzipiell kann sich die Isotopensignatur an einer bestimmten Lokation und Wassertiefe auf zwei Arten ändern: Entweder verändert sich die Wassermassenstruktur und eine Wassermasse mit einer anderen Signatur nimmt den Platz der alten Wassermasse ein oder die Signatur der Wassermasse selbst ändert sich, weil sich der Verwitterungseintrag am Ursprung der Wassermasse geändert hat. Die Archive, die diese Veränderungen speichern, sind die Sedimente der Ozeane. Für paläo-ozeanographische Rekonstruktionen auf langen Zeitskalen (60 Millionen Jahre bis heute) haben sich Eisen-/Mangankrusten aus der Tiefsee als geeignet herausgestellt. Diese Krusten wachsen mit Raten von nur wenigen Millimetern pro Million Jahre durch direkte chemische Ausfällung von Eisen-/Mangan-Oxihydroxiden aus dem Meerwasser an Lokationen im Ozean, wo starke Strömungen oder steile Topographie die Sedimentation von Partikeln weitgehend verhindern (Abb. 2). Bei ihrem Wachstum bauen die Krusten Spurenmetalle und deren isotopische Zusammensetzung aus dem Tiefenwasser mit ein. Die Wachstumsraten dieser Krusten können für die letzten 10 Millionen Jahre verlässlich mit Hilfe des kosmogenen radioaktiven Isotops ^{10}Be (Halbwertszeit 1,5 Millionen Jahre) datiert werden. In Verbindung mit weiteren elementgeochemischen Methoden können auch ältere Bereiche datiert werden, allerdings mit einer grösseren Unsicherheit. Im Kapitel 3 werden Beispiele aus dem Atlan-

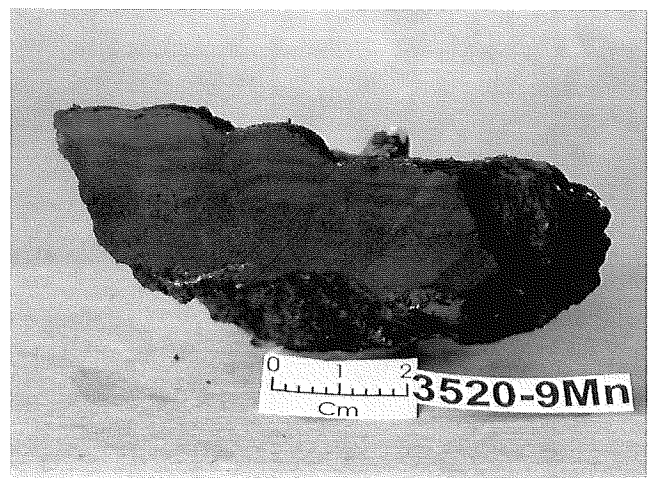


Abb. 2. Anschnitt einer typischen hydrogenetischen Mangankruste aus dem östlichen Nordatlantik. Wachstumslaminae im Millimeter-Massstab parallel zur Oberfläche der Kruste sind deutlich erkennbar.

Fig. 2. Cut through a typical hydrogenetic ferromanganese crust from the eastern North Atlantic. Growth laminations on the millimetre scale parallel to the growth surface are clearly visible.

tik und Antarktischen Ozean vorgestellt (Abb. 3), bei denen es möglich war, Einflüsse von Verwitterungsprozessen und Zirkulationsänderungen auf die radiogenen Isotopenverhältnisse im Tiefenwasser voneinander zu trennen und Aussagen zur Paläozooökologie oder Verwitterungsgeschichte der angrenzenden Kontinente zu machen.

2 METHODEN

Um die Isotopenverhältnisse von Nd, Pb und Hf zu bestimmen, müssen zunächst andere störende Elemente im Reinschlamm chemisch abgetrennt werden, bevor eine hochpräzise Messung am Massenspektrometer erfolgen kann. Für Blei und Neodym war die Thermionenmassenspektrometrie (TIMS) über Jahrzehnte die Methode der Wahl, die es ermöglicht, auch die Isotopenverhältnisse von sehr kleinen Mengen des jeweiligen Metalls zu bestimmen. In den vergangenen 10 Jahren stellte die Entwicklung der Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (MC-ICPMS) einen grossen analytischen Fortschritt dar (REHKÄMPER et al., 2001). Durch diese Methode ist es heute möglich, den Präparationsaufwand bei vielen Isotopensystemen zu reduzieren und gleichzeitig eine wesentlich grössere Anzahl von Proben an einem Tag mit hoher Präzision messen zu können. Im Fall von Hf war es aufgrund des hohen Ionisationspotentials nicht möglich, mit TIMS ausreichend präzise Messungen zu machen, was jetzt mittels des ca. 7000 °C heissen Plasmas der MC-ICPMS ohne Probleme möglich ist. Das Institut für Isotopengeologie und mineralische Rohstoffe der ETH Zürich betreibt eines der weltweit grössten Labors dieser Art von hochpräziser Massenspektrometrie, die Anwendung in allen Bereichen der Geochemie hat. Das kosmogene ^{10}Be wird am

Teilchenbeschleuniger des Instituts für Teilchenphysik ebenfalls an der ETH Zürich gemessen.

3 NORDATLANTISCHES TIEFENWASSER (NADW) UND DIE NORDHEMISPHÄRENVEREISUNG

Wie oben geschildert, sind Variationen des NADW von grosser Bedeutung für die globale Ozeanzirkulation und damit auch für das Klima. Anhand der radiogenen Isotopensignale, die in den Eisen-/Mangankrusten überliefert sind, lassen sich Veränderungen des NADW auf Zeitskalen von Millionen von Jahren rekonstruieren. Als Folge des Beginns der Vereisung der Nordhalbkugel vor ca. 3 Millionen Jahren verstärkte sich die Intensität der physikalischen Verwitterung, und es wurde mehr sehr altes kontinentales Gestein in Kanada und Grönland verwittert und in den Nordatlantik transportiert, wodurch es zu einem verstärkten Eintrag von Nd mit sehr niedrigem $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ in den Nordatlantik kam. Die glaziale, durch Eis verursachte Erosion hat einen zusätzlichen Effekt auf die Isotopie der Elemente Pb und Hf. Im Fall von Blei sitzen die radiogenen Blei-Isotope (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb), die am Ende der Uran- und Thorium-Zerfallsreihen stehen, durch die vorangegangenen Zerfallsprozesse lockerer in Mineralen, die reich an Uran und Thorium sind, als das primordiale ^{204}Pb (beim α -Zerfall wird Energie freigesetzt, die zu Schwachstellen im Kristallgitter führt). Bei der glazialen Erosion werden nun immer wieder frische Gesteins- und Mineraloberflächen zur Verwitterung exponiert, wobei das ^{206}Pb gegenüber dem ^{204}Pb immer wieder bevorzugt freigesetzt und in den Ozean transportiert wird (VON BLANCKENBURG und NÄGLER, 2001). Hauptsächlich als Folge dieses Prozesses hat sich das Verhältnis $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ seit dem Beginn der Nordhemisphärenvereisung im NADW deutlich erhöht (Abb. 4).

Ein anderer Effekt der glazialen Erosion ist die physikalische Zerkleinerung ansonsten chemisch sehr resistenter Minerale wie z. B. von Zirkonen. In diesem Mineral ist der Grossteil des Hf eines Gesteines eingebaut, jedoch nur sehr geringe Mengen des Mutterisotops Lu (Lutetium), weshalb es sich durch ein niedriges Lu/Hf-Verhältnis und resultierend durch niedrige $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ -Isotopenverhältnisse auszeichnet. Das Hf der Zirkone gelangt bei der Verwitterung der Ge-

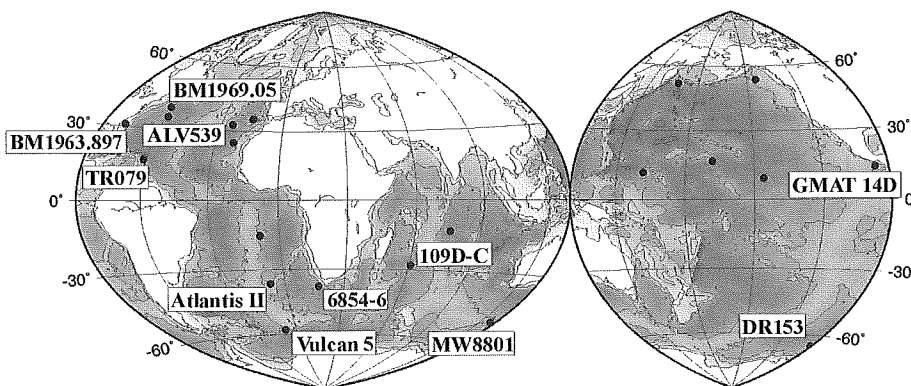


Abb. 3. Lokationen der Eisen-/Mangankrusten in diesem Beitrag. Punkte ohne Bezeichnungen stehen für weitere Lokationen, für die publizierte radiogene Isotopenzeitreihen existieren.

Fig. 3. Locations of the ferromanganese crusts in this contribution. Dots without labels mark locations for which further published radiogenic isotope time series exist.

steine normalerweise nicht ins Meerwasser. Daher ist die Meerwasserisotopie des Hf (abgeleitet von Oberflächenanalysen von Eisen-/Mangankrusten, da es bisher aufgrund der niedrigen Hf-Konzentrationen noch nicht möglich war, die Hf-Isotopie von Meerwasser selbst zu messen) für eine gegebene Nd-Isotopie zu höheren Werten verschoben, als aus den Analysen von Gesamtgesteinen mit vergleichbarer Isotopie zu erwarten wäre (Abb. 5). Das Freisetzen eines Teiles dieser charakteristischen Isotopensignatur der Zirkone durch die glaziale Verwitterung führte zu einer deutlichen Absenkung

der Hf-Isotopensignatur des NADW bei gleichzeitiger annähernder Konstanz der Nd-Isotope über die letzten 2 Millionen Jahre (Abb. 5) (VAN DE FLIERDT et al., 2002). Dieses Verhalten der Nd- und Hf-Isotope hat das Potential, als zukünftiger Proxy für Veränderungen des Verwitterungsregimes auf den Kontinenten zu dienen.

3.1 Einfluss der Schliessung des Isthmus von Panama

Durch die oben beschriebenen Verwitterungsprozesse hat sich die Isotopensignatur von Nd im NADW in den letzten 3 Millionen Jahren kontinuierlich erniedrigt, und das Verhältnis $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ hat sich erhöht (Abb. 4). Eine alternative Erklärung dieser Daten machte die Schliessung des Isthmus von Panama und damit die Etablierung der Landbrücke zwischen Nord- und Südamerika vor 3,5 Millionen Jahren für diese Änderungen verantwortlich (BURTON et al., 1997). Nach dieser Interpretation bewirkte die Schliessung des Isthmus sowohl das Ende des Eintrags von Wassermassen mit pazifischer Isotopensignatur (mit hohem ϵ_{Nd} und niedrigem $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), als auch eine Intensivierung der Zirkulation im Atlantischen Ozean, was in einem erhöhten Anteil von Wasser aus der Labrador See (mit sehr niedrigem ϵ_{Nd} und hohem $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) am NADW resultierte. Spätere Untersuchungen an weiteren Krusten haben jedoch gezeigt, dass diese Interpretation nicht wahrscheinlich ist und dass die Schliessung des Isthmus von Panama für Tiefenwasserzirkulation viel früher geschah. Der wichtigste Hinweis dafür kommt von einer Eisen-/Mangankruste aus einer Wassertiefe von nur 800 m vom Blake Plateau vor Florida (REYNOLDS et al., 1999). Diese Kruste befand sich während ihres Wachstums im Was-

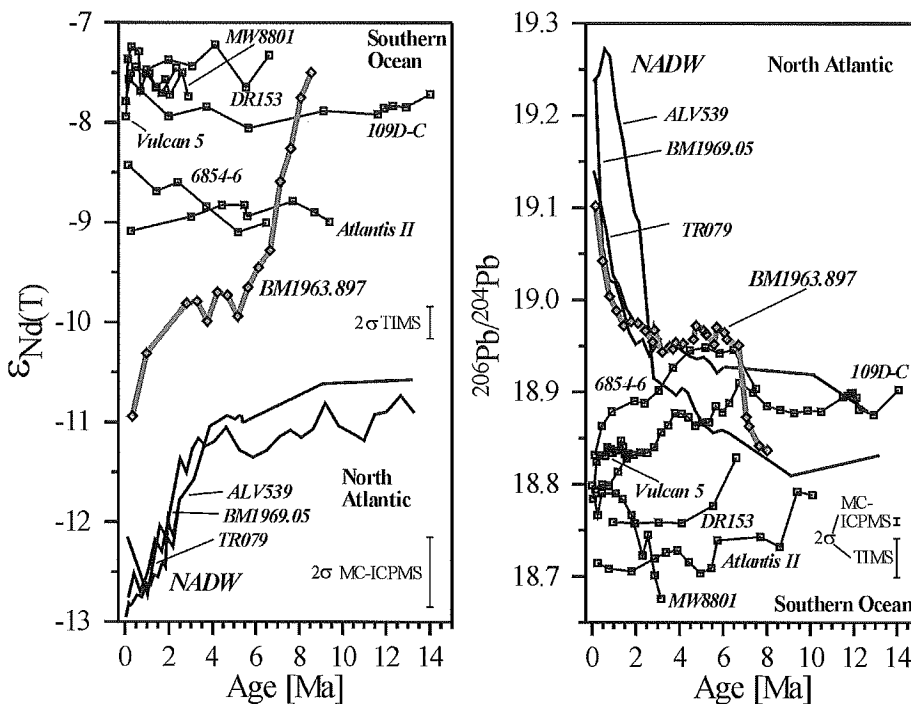


Abb. 4. Ausgewählte Zeitserien von Nd- und Pb-Isotopen aus dem Atlantischen Ozean und dem Antarktischen Zirkumpolarstrom der letzten 14 Millionen Jahre. Der Zusatz (T) bei den ϵ_{Nd} -Werten bedeutet, dass die Nd-Isotopenverhältnisse auf den Zeitpunkt ihres Einbaus in die Krusten zerfallskorrigiert wurden, da die Krusten auch ^{147}Sm enthalten, aus dem seit der Bildung einer bestimmten Schicht ^{143}Nd entstanden ist. Die schwarzen Linien ohne Symbole repräsentieren die Daten der Krusten, die in NADW oder dessen Vorläufer im westlichen Nordatlantik gewachsen sind, während die dicke graue Linie mit den offenen Rauten die Zeitserie der flacheren Kruste vom Blake Plateau aus dem Golfstrom repräsentiert. Die schwarzen Linien mit den offenen Quadraten stehen für die Zeitserien aus dem Antarktischen Ozean. Die Fehlerbalken kennzeichnen die Messunsicherheiten für MC-ICPMS (alle Daten dieser Abbildung) verglichen mit der konventionellen TIMS-Methode.

Fig. 4. Selected time series of Nd and Pb isotopes from the Atlantic Ocean and the Antarctic Circumpolar Current for the past 14 million years. The term (T) added to the ϵ_{Nd} values means that the Nd isotope ratios have been decay-corrected to the time of their incorporation into the crust because the crusts also contain ^{147}Sm , a part of which has decayed into ^{143}Nd since the precipitation of a particular layer. The lines without symbols mark the crusts that grew from NADW or a precursor of it in the western North Atlantic, whereas the thick grey line with the open diamonds marks the record of the shallower crust from the Blake Plateau, which has grown from the Gulf Stream. The lines with the open squares represent the time series from the Southern Ocean. The error bars denote the measurement uncertainties for MC-ICPMS (all data of this figure) compared with the conventional TIMS method.

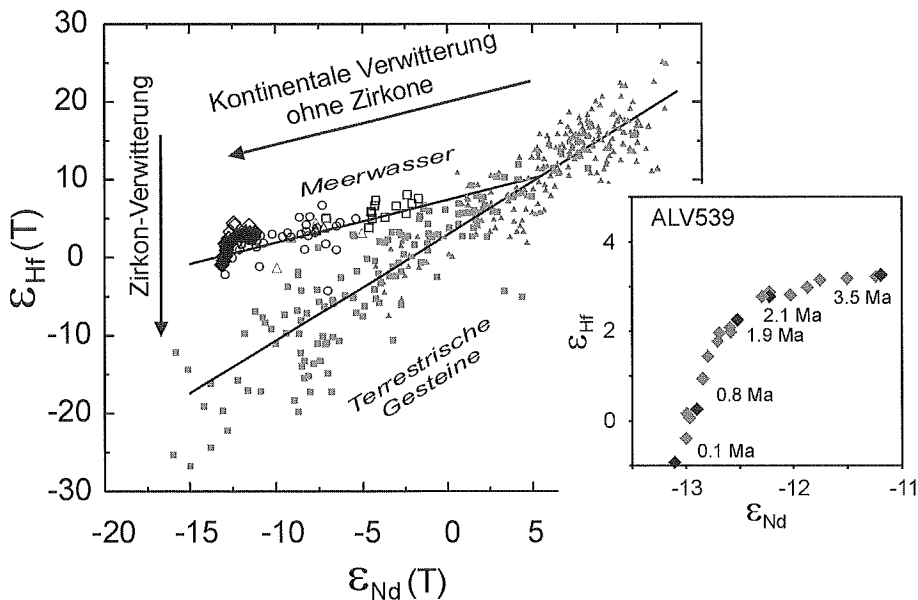


Abb. 5. $\epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$ gegen $\epsilon_{\text{Hf}}(\text{T})$ (modifiziert aus VAN DE FLIERDT et al., 2002). Daten für terrestrische Gesteine wurden auf das Alter ihrer Erstarrung zerfallskorrigiert – graue Dreiecke: Mantelgesteine, graue Quadrate: krustale Gesteine; Eisen-/Mangan-Krusten und -Knollen (Meerwasser) – Atlantischer Ozean: offene Kreise, Indischer Ozean: offene Dreiecke, Pazifischer Ozean: offene Quadrate. Die Daten (nicht zerfallskorrigiert) für die Zeitserien von ALV539 und BM 1969.05 sind als Rauten dargestellt. Die Pfeile zeigen die erwartete isotopische Entwicklung des Meerwassers für erhöhten Verwitterungseintrag ohne Hf aus den Zirkonen (horizontal) und physikalische Erosion, begleitet von Zirkonverwitterung an (vertikal). Die Vergrößerung zeigt die Zeitserie von ALV539 mit dem signifikanten Abfall des $\epsilon_{\text{Hf}}(\text{T})$ gegenüber dem $\epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$ über die letzten 2 Millionen Jahre im Detail. Die schwarzen Rauten entsprechen den Altersangaben in Millionen Jahren (Ma).

Fig. 5. $\epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$ versus $\epsilon_{\text{Hf}}(\text{T})$ (modified from VAN DE FLIERDT et al., 2002). Data for terrestrial rocks were decay-corrected to their cooling ages – grey triangles: mantle rocks, grey squares: crustal rocks; ferromanganese crusts and nodules (seawater) – Atlantic Ocean: open circles, Pacific Ocean: open squares. Data (non-decay-corrected) for the time series of ALV539 and BM1969.05 are given as diamonds. The arrows indicate the expected isotopic evolution of seawater for increased weathering input without inclusion of zircon-derived Hf (horizontal) and mechanical weathering including zircon destruction (vertical). The blow up shows the time-series of crust ALV539 with the significant decrease in $\epsilon_{\text{Hf}}(\text{T})$ compared with $\epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$ over the past 2 million years in detail. The black diamonds correspond to the given age labels in millions of years (Ma).

ser des Golfstroms oder dessen Vorläufers. Die radiogenen Isotopenzeitserien von dieser Lokation zeigen über die letzten 3 Millionen Jahre einen ähnlichen Verlauf wie das NADW, wobei das Nd um etwa 2 ϵ -Einheiten zu höheren Werten verschoben ist (Abb. 4). Das lässt sich entweder durch den Einfluss von Wassermassen intermediärer Tiefe aus dem Südatlantik oder Zumischung von Wassermassen aus der Karibik erklären, die beide höhere Nd-Isotopenverhältnisse zeigen als NADW. Die Ähnlichkeit der Zeitserien aus dem NADW und vom Blake Plateau zeigen auch, dass das Pb und Nd innerhalb des Atlantiks effizient vermischt worden sein müssen. Das wichtigste Merkmal der Zeitserie

vom Blake Plateau ist jedoch ein starker Abfall der Nd-Isotope von einem ϵ_{Nd} -Wert um -7.5 vor 8 Millionen Jahren auf einen Wert von -10 bei 4,6 Millionen Jahren (Abb. 4). Ein vergleichbares Bild bietet die Zeitserie der Pb-Isotope, deren Anstieg jedoch bereits bei etwa 6,5 Millionen Jahren beendet war. Über den gleichen Zeitraum zeichnete eine Kruste von der pazifischen Seite Panamas (GMAT 14D) nur sehr geringe Veränderungen auf (FRANK et al., 1999).

Diese Daten sind am besten erklärbar durch eine kontinuierliche Verminderung des Tiefenwasseraustausches vom Pazifik in den Atlantik zwischen 8 und 4,6 Millionen Jahren vor heute. Diese Interpretation steht im Einklang mit sedimentologischen Daten aus dem gleichen Zeitraum (HAUG und TIEDEMANN, 1998) und zeigt, dass die Schliessung der Tiefenwasser-Verbindung zwischen Nord- und Südamerika nicht der direkte Auslöser für die Nordhemisphärenvereisung gewesen sein kann, sondern höchstens eine der notwendigen Voraussetzungen. Die direkte Folge dieser Änderung der Ozeanzirkulation vor 4,6 Millionen Jahren war damit also nicht eine Abkühlung, sondern eine Erwärmung, denn das frühe Pliozän (vor ca. 4,6 – 3,5 Millionen Jahren) stellte eine Warmperiode vor dem Beginn der Vereisungszyklen dar.

3.2 Veränderungen des NADW

Ein Vergleich der Isotopenzeitserien aus dem Nordatlantik mit dem ACC zeigt, dass Nd- und Pb-Isotopen-Zeitserien der letzten 3 Millionen Jahre im Antarktischen Ozean, der zu etwa 50% aus nordatlantischem Tiefenwasser besteht, die Trends aus dem Nordatlantik nicht widerspiegeln (Abb. 4). Im Fall von Pb ist das durch die relativ kurze Verweilzeit im Ozean und die damit verbundene Dominanz von lokalen Verwitterungseinflüssen gut erklärbar. Das vom NADW trans-

portierte Nd sollte aufgrund seiner längeren Verweilzeit jedoch zum grössten Teil im Südatlantik ankommen, was auch durch Messungen an Wasserproben im heutigen Atlantik bestätigt wird (siehe FRANK, 2002, für eine Zusammenfassung). Die beste Erklärung für diese scheinbare Diskrepanz ist daher, dass in der Zeit vor dem Beginn der Vereisung der Nordhemisphäre die Wassererneuerung der Ozeane und damit die globale Tiefenwasserpumpe stärker gewesen ist. Das wird auch durch andere Untersuchungen, z. B. Kohlenstoffisotopenverteilungen im frühen Pliozän, bestätigt. Die Tiefenwasserbildung hat sich anschliessend über die letzten 3 Millionen Jahre abgeschwächt (FRANK et al., 2002). Das gleiche Verhalten der radiogenen Isotope über diesen Zeitraum würde man beobachten, wenn sich die periodisch auftretenden Kaltzeiten während der letzten drei Millionen Jahre verstärkt oder verlängert hätten, da während der Kaltzeiten weniger NADW in den Antarktischen Ozean exportiert wurde. Dies lässt sich mit den Eisen-/Mangankrusten zeitlich nicht auflösen, da aufgrund der geringen Wachstumsrate ein Datenpunkt meist über mehrere Kalt- und Warmzeiten integriert. Weiterführende Studien beschäftigen sich im Moment intensiv damit, das radiogene Isotopensignal des Tiefenwassers aus marinen Sedimenten zu extrahieren, was eine höhere zeitliche Auflösung und bessere Alterskontrolle ermöglichen würde.

4 VERDANKUNGEN

Zahlreiche Diskussionen mit F. von Blanckenburg, T. van de Flierdt, R.K. O’Nions, A.N. Halliday, B. Reynolds, N. Whiteley, N. Belshaw und J.R. Hein haben meine Arbeiten an diesem Thema über die letzten Jahre begleitet und zu den Ergebnissen erheblich beigetragen. Ich bedanke mich ausserdem bei T. van de Flierdt für die kritische Durchsicht des Manuskripts und beim Schweizerischen Nationalfonds für die Förderung der Arbeiten mit Eisen-/Mangankrusten an der ETH Zürich.

5 LITERATUR

- BURTON, K.W., LING, H.-F. & O’NIONS, R.K. 1997. Closure of the Central American Isthmus and its effect on deep-water formation in the North-Atlantic. – *Nature* 386, 382–385.
- FRANK, M. 2002. Radiogenic isotopes: Tracers of past ocean circulation and erosional input. – *Rev. Geophys.* 40, 1001, doi:10.1029/2000RG000094.
- FRANK, M., REYNOLDS, B.C. & O’NIONS, R.K. 1999. Nd and Pb isotopes in Atlantic and Pacific water masses before and after closure of the Panama Gateway. – *Geology* 27, 1147–1150.
- FRANK, M., WHITELEY, N., KASTEN, S., HEIN, J.R. & O’NIONS, R.K. 2002. North Atlantic Deep Water export to the Southern Ocean over the past 14 Myr: Evidence from Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts. – *Paleoceanography* 17 (2), 10.1029/2000PA000606.
- GANOPOLSKI, A. & RAHMSTORF, S. 2001. Rapid changes of glacial climate simulated in a coupled climate model. – *Nature* 409, 153–158.
- HAUG, G.H. & TIEDEMANN, R. 1998. Influence of Panamanian isthmus formation on Atlantic Ocean thermohaline circulation. – *Nature* 393, 673–676.
- REHKÄMPER, M., SCHÖNBÄCHLER, M. & STIRLING, C. 2001. Multiple collector ICP-MS: Introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities. – *Geostandards Newsletter* 25, 23–40.
- REYNOLDS, B.C., FRANK, M. & O’NIONS, R.K. 1999. Nd- and Pb-isotope time series from Atlantic ferromanganese crusts: Implications for changes in provenance and paleocirculation over the last 8 Myr. – *Earth Planet. Sci. Lett.* 173, 381–396.
- SCHMITZ, W.J. 1995. On the interbasin-scale thermohaline circulation, *Rev. Geophys.* 33, 151–173.
- VAN DE FLIERDT, T., FRANK, M., LEE, D.-C. & HALLIDAY, A.N. 2002. Glacial weathering and the hafnium isotope composition of seawater. – *Earth Planet. Sci. Lett.* 201, 639–647.
- VON BLANCKENBURG, F. & NÄGLER, T.F. 2001. Weathering versus circulation-controlled changes in radiogenic isotope tracer composition of the Labrador Sea and Northern Atlantic Deep Water. – *Paleoceanography* 16, 424–434.

PD Dr. Martin Frank, ETH Zürich, Institut für Isotopengeologie und Mineralische Rohstoffe, Departement Erdwissenschaften, ETH-Zentrum, NO F51.3, Sonneggstrasse 5, CH-8092 Zürich, frank@erdw.ethz.ch